BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

EINIGER

NAPHTALINDERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

LUDWIG SPRUCK

AUS GIESSEN.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

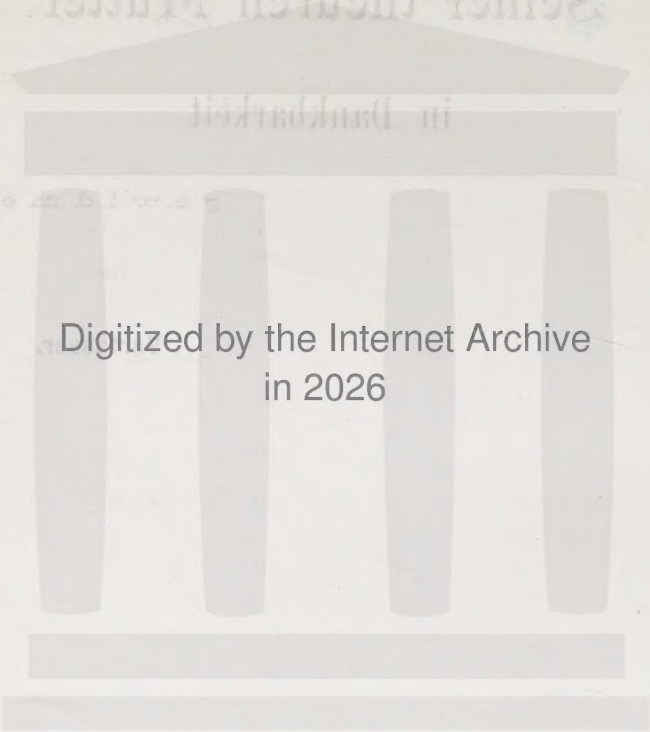
Seiner theuren Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0198

Unsere Anschauung über die Constitution der drei wichtigsten aromatischen Kohlenwasserstoffe: Benzol, Naphtalin und Anthracen, und deren Derivate ist — dies dürfen wir uns offen gestehen — wenn auch keine vollkommene, abgeschlossene, so doch eine recht befriedigende: stützt sie sich doch auf experimentelle Thatsachen.

Während der letzten 30 Jahre ungefähr wurde durch die enorme Rührigkeit zahlreicher Chemiker ein kaum zu bewältigendes diesbezügliches Material geliefert, das als die Basis der Benzolchemie insofern zu betrachten ist, als die Structur genannter Kohlenwasserstoffe damit in Einklang gebracht wurde.

In wie weit dies gelungen ist, lässt sich daraus ersehen, dass sich die bis jetzt bekannt gewordenen Körper, soweit sie hierher zählen, den gegebenen Formeln fast ohne Widerspruch unterordnen lassen, und weiter: die zahlreichen Lücken, die mit Hülfe dieser Formeln in dem aromatischen Theile der Chemie nachgewiesen wurden, wovon man vor deren Aufstellung keine Ahnung hatte, sind in vielen Fällen bereits ausgefüllt, so dass die Wahrscheinlichkeit der gegebenen Formeln immer mehr zunimmt.

Im Jahre 1866 erkannte August Kekulé [1]) die nahe Verwandtschaft der seiner Zeit vorliegenden „aromatischen" Verbindungen; er wies zuerst darauf hin, dass sie sich alle auf ein und denselben Kohlenwasserstoff, auf das Benzol beziehen lassen.

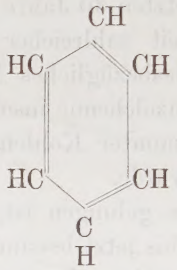
Um dieselbe Zeit schuf Kekulé die Structurformel des Benzol und damit seine Benzoltheorie.

---

[1]) Ann. d. Ch. 137, 129.

Die von ihm gegebene Formel wird heutzutage noch von den meisten Chemikern bei der Construktion aromatischer Verbindungen in Anwendung gebracht, wenngleich jetzt manche Thatsachen vorliegen, die damit nicht harmoniren.

Nach Kekulé's Theorie bilden die im Benzolkern vertretenen 6 Kohlenstoffatome ein Sechseck: Die Kohlenstoffatome unter sich binden sich abwechselnd mit je einer und zwei Affinitäten, und ausserdem trägt ein jedes derselben noch ein Wasserstoffatom, wie dies durch folgende Darstellung verdeutlicht wird



Ladenburg wies darauf hin, dass diese Formel nicht drei, sondern mindestens vier isomere Biderivate verlange; vor ihm aber schon waren von Claus[1]) zwei Benzolformeln geschaffen,

I.

II.

die diesem Uebelstande vollständig begegneten.

Die erste Claus'sche Benzolformel stellt ein reguläres Sechseck dar, in welchem je zwei Eckpunkte so

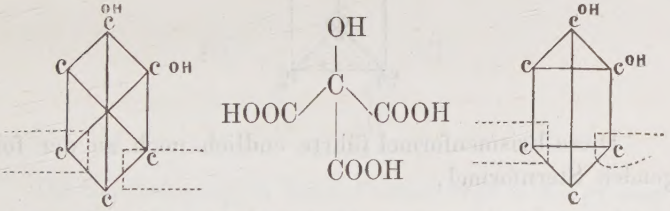
[1]) Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik d. org Chemie. Freiburg 1867, Seite 207.

verbunden sind, dass die Verbindungslinien als Durchmesser eines um das Sechseck umschriebenen Kreises erscheinen.

In der zweiten Claus'schen Formel dagegen bildet nur die eine Verknüpfungslinie zweier Eckpunkte einen Durchmesser, die andern beiden dagegen sind parallellaufende Sehnen des umschriebenen Kreises.

Beide Structuren genügen den heutigen Anforderungen, die wir an eine Benzolformel stellen: sie zeigen, wesshalb nur ein Monosubstitutionsprodukt existiren kann, und sprechen für 3 Bi-, und für 3, 6 und 10 Trisubstitutionsprodukte des Benzol, je nachdem die Substituenden gleich oder ungleich sind.

Weiter lassen die Claus'schen Formeln mit Leichtigkeit die Bildung der Carboxytartronsäure aus dem Brenzcatechin ersehen, einer Säure, die Barth[1]) dadurch erhielt, dass er dies Orthodioxybenzol mit salpetriger Säure behandelte;



Brenzcatechin. Carboxytartronsäure. Brenzcatechin.

Dann waren die Claus'schen Formeln die ersten, die die tertiäre C-Bindung eines jeden einzelnen C-Atomes im gewöhnlichen Sinne zur Anschauung brachten; diese Formeln liessen damit auch immer schon eine ungezwungene Definition der Phenole als tertiärer Alkohole zu.

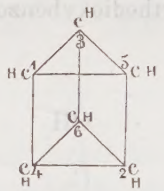
Schliesslich sei noch erwähnt, dass sich die Claus'-

[1]) Monatshefte f. Chemie I. 869. Ber. 1881. S. 524.

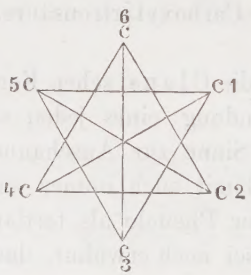
schen Benzolformeln auch dadurch noch auszeichnen, dass sie mit den Arbeiten Thomsen's[1]) übereinstimmen.

Derselbe stellte nämlich mit Hülfe der Verbrennungswärme von $C_6 + H_6$ in ungebundenem Zustande und durch die Verbrennungswärme des Benzol C_6H_6, sowie mit Hülfe der theoretischen Bildungswärmen für C_6H_6 fest, dass letztere gleich 16,650 Calorien sein müsse, und nicht gleich 60,360 Calorien sein könne, woraus sich ergibt, dass im Benzol neun einfache Bindungen vorhanden sind.

Eine weitere Structurformel wurde endlich auch noch von Ladenburg gegeben; sie hat mit der zweiten Claus'schen Formel eine gewisse Aehnlichkeit, wird aber doch nicht mit derselben so direkt identisch erklärt werden dürfen. Ladenburg legt die sechs C-Atome an die sechs Ecken einer trigonalen Säule, wie nebenstehende Figur zeigt:



Diese Prismenformel führte endlich noch zu der folgenden Sternformel,

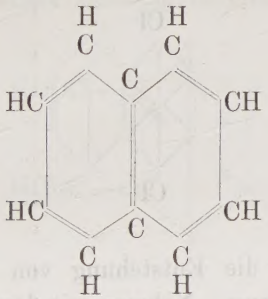


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIII. S. 1808.

die dadurch erhalten wird, dass man eine der Endflächen des Prisma in der eignen Ebene um 180° dreht, und den sich ergebenden Körper auf die Horizontalebene projicirt. Diese Formel hat das vor der Prismenformel voraus, dass man an derselben die gewöhnliche Nummerirung hat.

Was nun die Structurformeln des Naphtalin und Anthracen anbetrifft, so ist es selbstverständlich, dass dieselben weit complicirter sind als die des Benzol, auf welches sie ja zurückzuführen sind.

Von Erlenmeyer[1]) wurde die erste vollständige Structurformel des Naphtalin gegeben; sein Naphtalinkern besteht aus 2 Kekulé'schen Benzolringen, die 2 Kohlenstoffatome gemeinschaftlich haben.



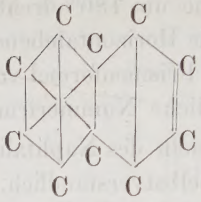
Die Berechtigung zu dieser Formel liegt in der grossen Aehnlichkeit, die das Naphtalin mit dem Benzol in dem chemischen Verhalten zeigt.

Sollte die Claus'sche Benzolformel mehr zur Geltung gelangen, was nach dem heutigen Standpunkt der Wissenschaft wohl zu erwarten ist, so dürften die folgenden Naphtalinformeln (Nr. I) von Claus und (Nr. II) von Willgerodt wohl Berücksichtigung finden.

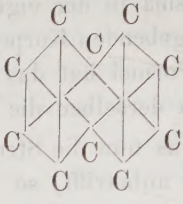
---

[1]) Annalen 137. S. 346.

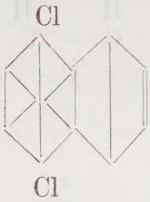
Formel I.



Formel II.



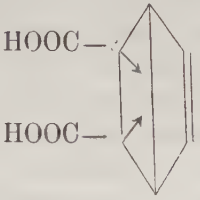
Für die Berechtigung solcher Structuren wollen wir einmal die Oxydation des Dichlornaphtalin nach der Claus'schen Naphtalinformel näher in's Auge fassen. Nehmen wir an, die beiden Chloratome lägen in dem Claus'schen Benzolkern, wie die folgende Figur verdeutlicht,



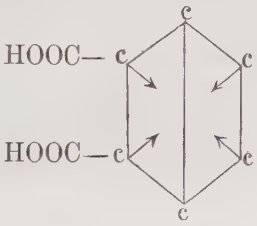
so versteht sich die Entstehung von Dichlorphtalsäure ohne jede Erklärung. Nehmen wir dagegen die Lagerung der beiden Cl-Atome in der zweiten Hälfte der Naphtalinformel

an, so wird der Claus'sche Benzolkern bis auf 2 C-Atome, die die Carboxylgruppen bilden, wegoxydirt. Durch die

Entstehung der beiden Carboxylgruppen werden an den beiden C-Atomen, welche dieselben tragen, 2 Valenzen frei,



die nur dadurch ausgeglichen werden können, dass wir entweder den Durchmesser, oder die doppelte Bindung aufheben. Bei Aufhebung des Durchmessers würden wir Kekulé's, im zweiten Falle dagegen den Kern von Claus mit kreuzweiser Bindung erhalten.



Auch das Anthracen ist mit dem Benzol verwandt und lässt sich auf dieses zurückführen; man gibt demselben die Formeln:

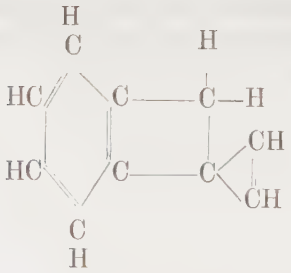
Weiter sei noch erwähnt, dass von Wegschneider die Prismenformel des Anthracen[1]) gegeben wurde, und

[1]) Wegschneider, Monatshefte f. Chemie. I. 918.

dass von ihm auch die in die Ebene projicirten Prismenformeln für Naphtalin und Anthracen[1]) construirt sind.

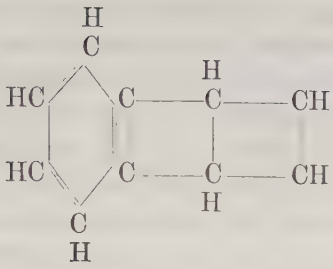
Nimmt man bei den drei aromatischen Hauptkohlenwasserstoffen diese symmetrische Structur an, so muss der Zusammenhang der gegebenen Formeln als ein sehr einfacher, und die Auffassung über die Constitution der Verbindungen als eine sehr klare bezeichnet werden. Ob dieselben indessen für immer der Wissenschaft Genüge leisten werden, das ist eine andere Frage; schon gibt es eine ganze Reihe von Reactionen und Umsetzungen, die man bei Substitutions- und Additionsvorgängen beobachtete, welche gerechte Zweifel aufkommen lassen, dass so einfache Beziehungen, wie sie in obigen Formeln zum Ausdruck gebracht sind, für das Naphtalin und Anthracen gegenüber dem Benzol bestehen. Diese Zweifel wurden wohl zuerst von Wreden[2]) im Jahre 1876 ausgesprochen, und zwar dadurch, dass er für das Naphtalin zwei andere Formeln, welche sich von der symmetrischen Erlenmeyer'schen nur durch die Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome unterscheiden, aufgestellt hat, nämlich:

I.



[1]) Sitzungsber. d. Wiener Acad. 82. Dec.-Heft 1880.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. IX. 590 u. 1606.

II.



Zur Aufstellung dieser Formeln glaubt er durch Facta berechtigt zu sein, welche von Berthelot[1]) nachgewiesen sind, nämlich durch die Facta, dass die beobachteten Fälle von Pyrogenesis des Naphtalin, welche stets bei Gegenwart von Aethylen stattfindet, zu den unsymmetrischen Formeln I und II führen, und dass ferner der Zerfall des Naphtalinmoleküles bei der Oxydation und Reduction nach bekannten Analogien zu Formel I führt. Weiter lässt sich die gleichzeitige Bildung von Decahydronaphtalin und Hexahydrocymol[2]) bei der Reduction des Naphtalin auf angeführte Formel I zurückführen. Auch kann man sehr gut die Existenz dreier isomeren Monochlornaphtaline[3]) in Einklang bringen mit den Monosubstitutionsprodukten der Formeln I und II, deren nach Wreden[4]) 4 möglich sind. Wreden[4]) hat im Verein mit Znatoviez auch das Naphtalin erhalten beim Ueberleiten von Isobutylbenzoldämpfen über erhitztes Bleioxyd, bei einer Temperatur, bei welcher das Isobutylbenzol für sich keine Veränderung erleidet, was wiederum zu Gunsten dieser von ihm aufgestellten unsymmetrischen Formeln spricht.

[1]) Jahresber. f. Chemie 1866. 516 u. 539.
[2]) Berl. Ber. IX. 278.
[3]) Berl. Ber. VIII. 1505.
[4]) Jahresbericht f. Chemie. 76. 402.

Wenn auch nicht geleugnet werden kann, dass eine mehr oder weniger weitgehende Analogie bezüglich der symmetrischen Structur des Naphtalin und Anthracen gegenüber dem Benzol vorliegt, so beweisen doch weiter auch Versuche, die später im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, in mehreren Fällen das Gegentheil.

Herr Prof. Claus wies im Verein mit Dr. Graeff[1]) nach, dass wenn man Nitronaphtalinsulfonsäure mit Natriumamalgam behandelt, nicht eine Azoverbindung entsteht, wie dies bei der Nitrobenzolsulfonsäure der Fall ist, sondern dass, ganz im Gegensatz zu dem Verhalten der bekannten, aromatisch gebundene Sulfongruppen enthaltenden, Verbindungen Naphtylamin gebildet wird, indem die Sulfongruppe austritt, um sich mit Natrium zu schwefligsaurem Natron zu verbinden.

Ferner bewies Herr Prof. Claus, dass bei der Einwirkung von Chlor in alkoholischer Lösung auf Anthracen Antrachinon entsteht, während bei gleicher Behandlung des Naphtalin, die analoge Verbindung Naphtochinon nicht erhalten wird.

Dem gegenüber besteht die wesentliche Stütze für die Annahme der symmetrischen Structur in Folgendem:

Graebe glaubt durch die Combination der beiden folgenden Thatsachen einen sicheren Beweiss für die symmetrische Structur des Naphtalinkernes gefunden zu haben: der Thatsachen nämlich, dass Dichlornaphtochinon bei der Oxydation Phtalsäure gibt, woraus nicht nur folgt, dass die beiden Chlor- und Sauerstoffatome an ein und derselben Seite des Naphtalinkernes liegen, sondern auch, dass dem nicht oxydirten Theile dieser Substanz ein Benzolkern zu Grunde liegt.

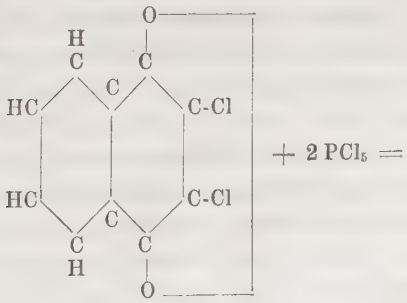
Andererseits erhält man, indem man Dichlornaphtochinon in Pentachlornaphtalin verwandelt durch Oxyda-

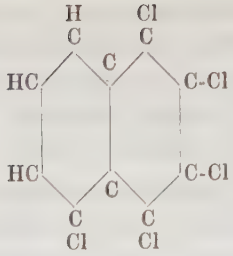
[1]) Berl. Ber. X. 1303.

tion des letzteren Tetrachlorphtalsäure. Daraus folgt nun aber, dass auch der zweite, bei der ersteren Reaction oxydirte Theil des Naphtalin ein Benzolkern ist. Hiermit schliesst Graebe zugleich seinen Beweiss, dass das Naphtalin einen doppelten Benzolkern enthält.

Es lässt sich nun allerdings nicht leugnen, dass durch Oxydation bald der einen, bald der anderen Seite des Naphtalin Producte entstehen, die nachgewiesenermassen wirkliche Benzolkerne enthalten, aber meiner Ansicht nach ist es doch immerhin sehr gewagt auf diese trügerische Schlussfolgerung von Graebe einzugehen, und anzunehmen, dass die beiden Benzolkerne von vorn herein **schon vorhanden** sein müssen; man kann eben so gut behaupten, dass sich dieselben erst während des Verlaufs der Oxydation bilden.

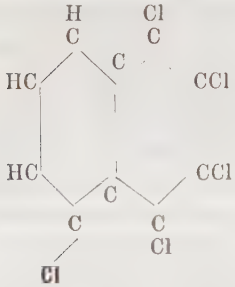
Was die Bildung des Pentachlornaphtalin betrifft, so ist der Verlauf dieser Reaktion sehr einfach, indem nämlich die beiden Chinonsauerstoffatome eliminirt werden und dafür zwei Chloratome eintreten. Die beiden Sauerstoffatome bilden mit zwei Molekülen Phosphorpentachlorid unter Abscheidung von vier Chloratomen zwei Moleküle Phosphoroxylchlorid. Da nun für die beiden Sauerstoffatome nur zwei Chloratome eingeführt werden, so bleiben noch zwei Chloratome übrig, welche sich auf den zweiten Benzolkern werfen und denselben monochloriren unter Abscheidung von einem Molekül Salzsäure nach folgender Gleichung:



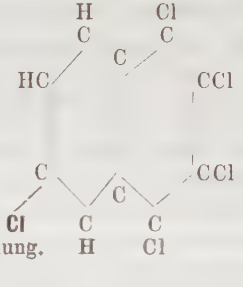


$+ 2\,POCl_3 + HCl.$

Für dieses Pentachlornaphtalin sind jedoch beiläufig bemerkt, zwei Formeln möglich, indem nämlich das an dem Kern links befindliche Chloratom entweder in α- oder in β-Stellung angelagert sein kann, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:

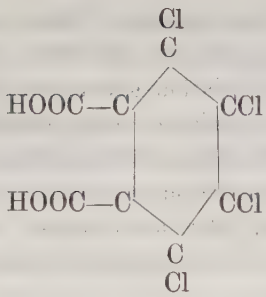


α-Stellung.



β-Stellung.

Mit dem Resultate der Oxydation des Pentachlornaphtalin zu Tetrachlorphtalsäure beweist nun Graebe, dass nicht dieselben Kohlenstoffatome angegriffen sind, wie bei dem Dichlornaphtochinon, weil dann eine Monochlorphtalsäure hätte entstehen müssen. Es treten also aus dem Kern links zwei Kohlenstoffatome aus, und zwei tragen zur Bildung der beiden Carboxylgruppen bei, während die beiden noch übrig gebliebenen Kohlenstoffatome mit den vier rechts geschriebenen den Benzolkern der Tetrachlorphtalsäure bilden, wie Figur zeigt.



Nun scheint dies bis zu einem gewissen Grade den sonstigen Vorgängen der Oxydation zu widersprechen, denn soweit uns bis jetzt bekannt geworden ist, wirft sich dieselbe in der Regel auf die Seite, wo electronegative Bestandtheile vorhanden sind, wie dies ja auch schon aus der Oxydation des Dichlornaphtochinon zu ersehen ist.

Allerdings dürfen wir die Oxydation des β-Dichlornaphtalin, nach den Angaben von Atterberg,[1]) nicht unerwähnt lassen; derselbe erhielt beim Kochen jenes Körpers mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3, Dichlorphtalsäure.

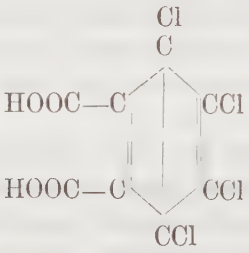
Allein im Allgemeinen war wohl die Entstehung einer Tetrachlorphtalsäure kaum vorauszusehen, da man nach allen Analogieschlüssen nur eine Monochlorphtalsäure zu erwarten hatte; ich hatte mir desshalb in einem speciellen Theil meiner Arbeit die Aufgabe gestellt, zu ermitteln, ob es möglich sei durch anders geleitete Oxydationsversuche oder durch andere Oxydationsmittel eine solche zu erhalten.

Eine vollständige Beweiskraft hat der Graebe'sche Oxydationsversuch des Pentachlornaphtalin wohl aus dem Grunde nicht, weil man immerhin noch einwenden

[1]) Beilstein 8. 1201. Bulletin de la société chimique de Paris 27, 409.

könnte, dass die vierfach gechlorte Säure nicht direkt entsteht, sondern dass sich in der That erst Monochlorphtalsäure bei der Oxydation genannten Körpers bildet, und dass diese Säure alsdann durch entstehendes Nitroxylchlorür, sowie auch Nitroylchlorür (Körper, welche sich immer bei der Wegoxydation gechlorter Gruppen durch Salpetersäure bilden), oder auch selbst durch sich abspaltendes Chlor in eine höher gechlorte Säure verwandelt werde.

Freilich, da die Tetrachlorphtalsäure noch wenig untersucht ist, könnte man sogar einwerfen, wie Wreden[1]) es allerdings nur vermuthungsweise und ohne jedes direkte Argument thut, dass es doch noch fraglich sei, ob dieses Produkt wirklich als Derivat der gewöhnlichen Phtalsäure angesprochen werden dürfe, und so stellt Wreden folgende Formel für Graebe's neu entstandene Säure auf:



Wenn auch an der Richtigkeit der Graebe'schen Angaben nicht zu zweifeln ist,[2]) so sind diese Versuche

[1]) Berl. Ber. 1876. S. 591.

[2]) E. Reverdin u. Nölting (Ueber die Constitution des Naphtalin und seiner Abkömmlinge. Genf 1880. 5.) stellten nämlich dem Graebe'schen Beweise einen noch einfacheren zur Seite, indem sie einmal von α-Nitronaphtalin ausgingen und dasselbe oxydirten; sie erhielten hierbei Nitrophtalsäure, wodurch bewiesen wird, dass derjenige Theil des Naphtalinkernes, woran die Nitrogruppe liegt, ein Benzolkern ist, oder doch bei der Aboxydation des andern Theils

eben doch nur einmal und ohne Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse ausgeführt worden, und bei der grossen Wichtigkeit, welche die daraus gezogenen Schlussfolgerungen für die Ableitung unserer theoretischen Anschauungen über die Structur des Naphtalin und seiner Derivate haben, musste es wünschenswerth erscheinen, alle diese von Graebe[1]) ausgeführten Reactionen nochmals einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen, namentlich mit dem Zwecke, um festzustellen, ob die Reactionen wirklich ganz glatt und quantitativ verlaufen, oder ob neben den von Graebe beschriebenen Produkten noch wesentliche Nebenprodukte entstehen, und ob diese dann eventuell durch Veränderung der Versuchsbedingungen in grösserem Maasse zu erzielen seien.

In diesem Sinne veranlasste mich Herr Professor Claus zur Ausführung der in folgendem beschriebenen Untersuchungen.

---

des Naphtalinkernes in einen solchen mit Leichtigkeit überzugehen vermag. Sobald Reverdin u. Nölting aber das α-Nitronaphtalin durch Reduction in α-Amidonaphtalin überführten, und alsdann die Oxydation vollzogen, wurde Phtalsäure erhalten, und somit der Beweis geliefert, dass sich der zweite Theil des Naphtalinkernes wie der erste verhält, also von vornherein schon ein Benzolkern ist, oder doch in einen solchen übergeht.

[1]) Annalen der Chem. 149. 1.

Dichlornaphtochinon.

Diese Verbindung wurde zuerst von Laurent erhalten bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Chlornaphtalintetrachlorid: das Präparat, welches er unter Händen hatte, war jedoch sehr unrein, und in Folge dessen bestimmte er den Schmelzpunkt zu 98° C. anstatt 189° C.

Graebe[1]) stellte später diesen Körper, da die Ausbeute bei jenem Verfahren zu gering, und das Produkt zu schwer zu reinigen war, auf andere Weise dar, indem er vom Martiusgelb (Dinitronaphtol) ausging. Eben dieser im Handel als Natron- oder Kalksalze vorkommenden Derivate des Dinitronaphtol bediente auch ich mich zur Darstellung des Dichlornaphtochinon.

Da nun in Graebe's Arbeit für diese Darstellungsmethode keine genauere Vorschrift gegeben ist, sondern nur erwähnt wird, dass ein Gemisch von Naphtalingelb mit dem 3—4fachen Gewichte chlorsaurem Kali in rohe Salzsäure eingetragen wurde, so habe ich die Bedingungen, unter denen der Versuch am günstigsten verläuft, näher studirt und als beste Methode folgende gefunden:

Es wird ein inniges Gemenge von 100 Grm. Martiusgelb und 400 Grm. gepulvertem chlorsaurem Kali, in 2000 Grm. rohe Salzsäure, die mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Wasser verdünnt ist, am besten in einem grossen Glaskolben eingetragen. Die Einwirkung muss durch

[1]) Lieb. Annal. 149. 1.

Erwärmen des Reactionsgemisches auf dem Wasserbade, sowie durch häufiges Umschütteln unterstützt werden, worauf dasselbe noch 2—3 Stunden in derselben Weise erhitzt wird, bis keine Chlorentwicklung mehr stattfindet. Dabei scheidet sich an der Oberfläche immer mehr eines dunkelrothen Oeles ab, welches sich nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes am andern Tag zu einer orangerothen klebrigen halbfesten Masse am Boden absetzt, deren Gewicht dem des angewandten Martiusgelb entspricht. Dieses Rohprodukt wird, um es von dem noch anhaftenden Chlorkalium und den öligen Beimengungen zu befreien, zunächst mit heissem Wasser wiederholt und dann mit etwas kaltem Alkohol ausgewaschen, endlich aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wobei sich die reine Verbindung aus verdünnter Lösung in schönen goldgelben Nadeln, aus concentrirter Lösung dagegen meistens in Blättchenform von derselben Farbe ausscheidet. Die Eigenschaften meiner so dargestellten Präparate stimmen in jeder Beziehung mit den von Graebe für das Dichlornaphtochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2$ gemachten Angaben überein. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, jedoch ziemlich reichlich löslich in heissem Alkohol. Den Schmelzpunkt fand auch ich bei **189° C.**

Graebe[1]) hat gezeigt, dass das Dichlornaphtochinon unter dem Einfluss von Reductionsmitteln wie schweflige Säure, oder Jodwasserstoffsäure zwei Atome Wasserstoff aufnimmt und sich in Bichlorbioxynaphtalin verwandelt, dass jedoch auch, besonders bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure nebenbei noch ein Theil des Chlor's durch Wasserstoff ersetzt wird.

Da diese Reductionsversuche alle nur in saurer Lösung ausgeführt sind, so schien es mir wünschenswerth, auch in alkalischer Lösung reducirend wirkende Reagen-

[1]) L. c. pag. 5.

tien zur Einwirkung zu bringen, wobei für die Reaction mit Natriumamalgam, die ich zunächst in Angriff nahm, zu erwarten war, dass glatt beide Atome Chlor leicht durch Wasserstoff ersetzt würden und demnach Dioxynaphtalin gebildet würde.

Als ich die Reaction so ausführte, dass unter schwachem Erwärmen in die alkoholische Lösung des Dichlornaphtochinon nach und nach ein Ueberschuss von Natriumamalgam eingetragen wurde, ergab sich, dass der Verlauf in einem ganz anderen Sinne stattgefunden hatte. Die tief dunkelroth gefärbte stark alkalische Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, und die filtrirte dunkelrothe wässrige Lösung mit einem Ueberschuss von verdünnter Salzsäure versetzt. Dabei fiel eine hellgelbe krystallinische Masse aus, deren Schmelzpunkt wie der des Chloroxynaphtochinon bei 200° C. liegt, so dass wohl kaum daran zu zweifeln ist, dass letzteres durch die Behandlung mit Natriumamalgam und Alkohol gebildet wurde. Eine Einwirkung, wie sie erwartet war, hat demnach nicht stattgefunden; es ist nur die durch die Zersetzung des Natriumamalgam mit verdünntem Alkohol gebildete Natronlauge in der bekannten Weise zur Reaction gekommen: eine reducirende Wirkung des Wasserstoffs war nicht zu constatiren.

Diesem Versuch gegenüber, der bei gelindem Erwärmen ausgeführt war, sah ich mich noch zu einem anderen Versuch veranlasst, bei welchem ich in die alkoholische Lösung von Dichlornaphtochinon, die im ununterbrochenen lebhaften Sieden erhalten wurde, einen sehr grossen Ueberschuss von Natriumamalgam nach und nach eintrug. Es schien allerdings unter diesen Umständen der Verlauf der Reaction ein etwas anderer zu werden, denn die alkalische Lösung nimmt eine tief dunkelbraune Farbe an, und wenn man den nach dem Eindunsten dieser Lösung blei-

benden Rückstand, der geradezu schwarz erscheint, mit Wasser aufnimmt, und diese Lösung mit Säuren fällt, so scheidet sich eine schwarze theerige Masse aus, die schon ihrem Aeusseren nach zu keiner eingehenderen Untersuchung einladen konnte, und auf deren Studium ich desshalb auch verzichtet habe.

Mit dem Dichlornaphtochinon habe ich ausserdem noch einen Versuch ausgeführt, der dazu dienen sollte, zu untersuchen, ob man keine Nitroprodukte aus demselben erhalten könne: bekanntlich entsteht aus dem Naphtalintetrachlorid beim Behandeln desselben mit concentrirter Salpetersäure zunächst wesentlich Dichlornaphtochinon, das allmälig in Phtalsäure übergeht, beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure entsteht direkt Phtalsäure; ein Nitroprodukt ist auffallender Weise unter diesen Umständen nicht zu erhalten, während aus den Halogenadditionsprodukten das Anthracen nach den Untersuchungen von Claus und Hertel[1]) und von Claus und Diernfellner[2]) mit Leichtigkeit nitrirte Produkte erhalten werden. Nach dem oben Gesagten ist es klar, dass wir beim Kochen von Dichlornaphtochinon mit Salpetersäure auch kein Nitroprodukt, sondern wesentlich Phtalsäure erhielten und auch beim Behandeln des Dichlornaphtochinon mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr bei verschiedenen Temperaturen wurde immer nur Phtalsäure gebildet.

[1]) Berl. Berichte XIV. 978.
[2]) Berl. Berichte XIV. 1334.

Pentachlornaphtalin.

Für die Darstellung dieser Verbindung habe ich mich genau an die Graebe'sche[1]) Vorschrift gehalten, da ich mich durch Vorversuche davon überzeugt hatte, dass ohne Anwendung von Druck keine Einwirkung der beiden Körper zu erzielen ist.

Nur habe ich später, nachdem ich in quantitativen Versuchen festgestellt hatte, dass kein anderes Produkt ausser Pentachlornaphtalin erhalten wird, zur Trennung desselben vom Phosphoroxychlorid, die auch immer mit Verlusten verbundene Destillation, wie sie Graebe vorschreibt, unterlassen, und den Röhreninhalt nach dem Erhitzen direkt in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Produkt durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Aus dieser Lösung erhält man das Pentachlorid in kleinen farblosen Nädelchen, deren Schmelzpunkt ich zu 172,5° C. (uncorr.) bestimmt habe. — Graebe gibt den Schmelzpunkt zu 168,5° C. an, so dass sich die Differenz wohl auf Thermometerunterschied reduciren dürfte.

Besondere Analysen von der Verbindung auszuführen schien mir danach überflüssig, dagegen habe ich durch eine Reihe quantitativ ausgeführter Versuche festgestellt, dass nahezu theoretische Ausbeuten nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten werden. Beispielsweise erhielt ich aus 3 Röhren, in welchen ich jedesmal 15 Grm. Dichlornaphtochinon einzuschmelzen pflegte, selten unter 18 Grm. reines Pentachlornaphtalin (die Theorie verlangt netto 20 Grm.).

[1]) L. c. pag. 8.

Für meine Untersuchungen dieses Pentachlornaphtalin, dessen grosse Beständigkeit oxydirenden Medien gegenüber schon Graebe hervorgehoben hat, hatte ich wesentlich zwei Zielpunkte in's Auge gefasst, einmal nämlich zu untersuchen, ob es gelinge, unter Umständen die bei den von Graebe ausgeführten Oxydationsversuchen intakt gebliebene (4fach gechlorte) Seite des Naphtalinkerns zur Zersetzung zu bringen und so eine Monochlorphtalsäure zu erhalten, und zweitens die Wiederholung der Graebe'schen Versuche auszuführen unter Berücksichtigung der quantitativen Ausbeute an Tetrachlorphtalsäure und etwa entstehender Zwischenprodukte.

In letzter Beziehung ergaben mir eine Reihe von Versuchen, die ich genau nach der Graebe'schen Vorschrift ausführte, das Resultat, dass an der glatten Entstehung von Tetrachlorphtalsäure unter diesen Bedingungen kein Zweifel sein kann, und dass also auch keine Zwischenprodukte aufzufinden und zu isoliren sind.

Es wurde die genau abgewogene Menge von reinem Pentachlornaphtalin mit etwa dem 8—10fachen[1]) Gewichte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, 5—6 Stunden auf 180—200° C. erhitzt. Bei Anwendung der angegebenen Menge Salpetersäure war nach dieser Zeit die Umsetzung stets vollständig beendet, und der grösste Theil der gebildeten Tetrachlorphtalsäure in Form von mehr oder weniger deutlich erkennbaren Krystallblättchen abgeschieden; aber immer befindet sich ein Theil derselben noch in Lösung, so dass für die quantitative Bestimmung ein Eindampfen der salpetersauren Flüssigkeit nicht zu vermeiden ist, zumal durch Ausschütteln mit Aether bei der Leichtlöslichkeit unserer Säure in Wasser keine vollständige Erschöpfung der wässrigen Lösung zu erreichen ist.

[1]) Nimmt man eine geringere Menge Salpetersäure dieser Concentration, so bleiben regelmässig unverkennbar kleinere oder grössere Mengen von Pentachlornaphtalin unverändert.

Bei den in Folgendem angegebenen quantitativen Bestimmungen wurde theils die in einer Röhre ausgeschiedene Krystallmenge für sich gesammelt und gewogen, und dann der aus dem Eindampfen der salpetersauren Flüssigkeit hinterbliebene Rückstand ebenfalls für sich bestimmt, theils wurde der ganze Röhreninhalt — Krystalle und Flüssigkeit — in einem tarirten Schälchen zur Trockne gedampft und das Gewicht der rückständigen Säure bestimmt. So erhielt ich beim Einschmelzen von 1 Grm. reinem Pentachlornaphtalin manchmal 0,4, oft auch 0,5 Grm. Tetrachlorphtalsäure.

Uebrigens habe ich im geschlossenen Rohr auch mit Salpetersäure von anderer Concentration, theils mit verdünnterer, theils mit concentrirter, Versuche ausgeführt, ohne im Wesentlichen ein anderes Resultat erzielen zu können, so lange nicht rauchende Salpetersäure angewandt wurde. Leider habe ich mit solcher Säure im geschlossenen Rohr nicht gearbeitet, muss mir aber die Ausführung dieser Versuche für später vorbehalten, da die in den weiter unten zu beschreibenden Versuchen erhaltenen Resultate gerade diese Reaction als in gewissem Sinne Ausschlag gebend erscheinen lassen dürften.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Pentachlornaphtalin.

Für die Einwirkung von rauchender Salpetersäure gibt Graebe an, eine chlorhaltige Säure, oder direkter gesagt, ebenfalls Tetrachlorphtalsäure erhalten zu haben, da er in seinen Angaben fortfährt, dass sich dieselbe Säure, wie sie durch rauchende Salpetersäure entsteht, leichter durch Erhitzen von Pentachlornaphtalin mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. im zugeschmolzenen Rohr bildet.

Mit dieser Angabe stimmen die Resultate meiner Untersuchungen im Wesentlichen nicht überein: dass die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure im offenen Gefäss eine sehr langsame ist, muss ich bestätigen, denn um 10 Grm. Pentachlornaphtalin durch Einwirkung des 15fachen Gewichts chlorfreier rauchender Salpetersäure umzusetzen, ist ein anhaltendes lebhaftes Kochen von 30—36 Stunden nothwendig. Während dieser ganzen Zeit entwickeln sich Ströme von rothen Dämpfen, die durch einen regelmässigen Chlorgehalt ausgezeichnet sind; allein Tetrachlorphtalsäure konnte ich als Produkt keinmal nachweisen.

Erhitzt man ein solches Gemisch von 1 Theil Pentachlornaphtalin und 15 Theilen rauchender Salpetersäure, so löst sich anfangs nur ein sehr kleiner Theil des ersteren auf; dass aber sofort mit dem Sieden die Reaction eingetreten ist, ist daran zu erkennen, dass schon die ersten Mengen der sich entwickelnden rothen Dämpfen

chlorhaltig sind; bei fortgesetztem Erhitzen nimmt die Menge des ungelösten Pentachlornaphtalin immer mehr ab, und nach etwa 12stündigem Erhitzen ist in der Regel Alles gelöst, allein damit ist das Ende der Reaction noch nicht erreicht; vielmehr muss das Erhitzen so lange fortgesetzt werden, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und reine chlorfreie Salpetersäure abdestillirt: Man hat dann eine intensiv gelbgefärbte Lösung, aus welcher beim Erkalten sich verhältnissmässig geringe Mengen langer, büschelförmig gestalteter gelber Nadeln ausscheiden. (Aus 10 Grm. Pentachlornaphtalin kaum 1 Grm. dieser Substanz.)

Aus der von den Krystallen abgegossenen salpetersauren Lösung lässt sich durch Versetzen derselben mit Wasser nichts mehr von dieser Verbindung gewinnen. Es entsteht wohl, wenn man das doppelte bis dreifache Volumen Wasser zugefügt hat, eine emulsionsartige Trübung, allein diese setzt sich beim Stehen nur zu Spuren einer verharzten, nicht weiter berücksichtigten Substanz zusammen. Dampft man endlich die mit Wasser verdünnte Lösung nach dem Filtriren ein, so bleibt ein Gemenge, welches im Wesentlichen aus kleinen Mengen der oben erwähnten gelben Krystalle, Phtalsäure, und einer gechlorten Phtalsäure, die aber entschieden nicht Tetrachlorphtalsäure ist, zurück. Man kann aus diesem Gemisch durch Ausziehen mit etwas kaltem Wasser die Säuren entfernen, und erhält dann bei der Sublimation derselben zuerst die unverkennbaren Nadeln von Phtalsäureanhydrid, während später undeutlichere Sublimationsformen einer chlorhaltigen Substanz folgen.

Ebenso wenig wie es mir gelungen ist, das zuerst sublimirte Phtalsäureanhydrid vollständig chlorfrei zu erhalten (der Schmelzpunkt wurde bei wiederholten Sublimationen von 100°—125° C. steigend gefunden), ebenso wenig war es möglich die späteren Sublimationen, einen

einheitlichen reinen Körper darstellend, in genügender Menge zu erhalten. Hegen wir auch keinen Zweifel, dass wahrscheinlich dieses Produkt die gewünschte Monochlorphtalsäure repräsentirt, so bedarf es doch zur Bestätigung dieser Vermuthung noch eingehender Untersuchungen, zu deren Ausführung jedenfalls grössere Quantitäten von Pentachlornaphtalin in Reaction zu bringen nothwendig sein wird. Die erhaltene Phtalsäure wird wohl darauf zurückgeführt werden müssen, dass die bei diesen im grösseren Massstabe ausgeführten Versuchen angewandten Präparate von Pentachlornaphtalin wahrscheinlich nicht ganz vollständig frei von noch unverändertem Dichlornaphtochinon waren. Herr Professor Claus hat eine Wiederaufnahme dieses Versuchs mit grossen Mengen Substanz nochmals in Angriff nehmen lassen.

Trichlornaphtochinon.

Auf eine andere als die eben beschriebene Weise diese Verbindung zu erhalten ist mir nicht gelungen, und es ist daher die Darstellung derselben als eine immerhin sehr ungünstige zu bezeichnen, da wie gesagt aus 10 Grm. Pentachlorid höchstens 1 Grm. Rohprodukt erhalten wird. Zur Reinigung der ausgeschiedenen Krystallnadeln habe ich bis zuletzt immer nur Sublimation angewandt, weil beim Umkrystallisiren derselben aus Alkohol eine offenbar andere Substanz erhalten wird, von der es von vorn herein zweifelhaft erscheinen musste, ob ihre Entstehung nicht durch eine tiefergehende Zersetzung hervorgerufen würde. Das Sublimiren kann rasch unter schnell gesteigerter Temperatur ausgeführt werden, ohne dass eine Zersetzung zu befürchten ist, und die schönen hellgelben Nadeln, welche sich in dem kalten Theile des Sublimationsapparates ansetzen, schmelzen constant bei 250° C., während die direct ausgeschiedene rohe Substanz bei 248° C. schmolz, also evident schon fast vollständig rein war.

Bei den mit chromsaurem Blei ausgeführten Analysen (vorgelegte Silberspirale) ergaben:

0,2759 Grm. Substanz
0,4609 Grm. CO_2 =
0,1257 Grm. C.

und:

0,0282 Grm. H_2O =
0,003133 Grm. H.

also:

45,56% C. und
1,16 % H.

Bei den Chlorbestimmungen wurden folgende Zahlen erhalten:

I. Durch Glühen mit Kalk ergaben:
0,2851 Grm. Substanz
0,4483 Grm. AgCl =
0,1109 Grm. Cl =
38,89% Cl.

II. Mit Salpetersäure im eingeschmolzenen Rohr ergaben:
0,1757 Grm. Substanz
0,2717 Grm. AgCl =
0,06651 Grm. Cl =
37,85% Cl.

Diese Analysen deuten unabweisbar auf ein Trichlornaphtochinon.

Berechnet für $C_{10}H_3Cl_3O_2$		
C_{10} =	120	45,88%
H_3 =	3	1,14 „
Cl_3 =	106,5	40,73 „
O_2 =	32	12,25 „
	261,5	100,00

Gefunden:
45,56% C.
1,16 „ H.
38,89 „ Cl.

Die Differenz für den zu niedrig gefundenen Chlorgehalt dürfte jedoch (da die Reinigung der zur Analyse genommenen Substanz nur durch Sublimation geschehen war) auf geringe Spuren von mitsublimirtem Phtalsäureanhydrid zurückzuführen sein.

Die Bildung dieses Trichlornaphtochinon aus dem Pentachlornaphtalin kann nach anderen Analogieen nicht als auffallend erscheinen, sie ist nach folgendem Schema vor sich gegangen und zu erklären:

$$^{1})\ C_6{}^{H_3}_{Cl} \mid C_4Cl_4 + O_2 = C_6{}^{H_3}_{Cl} \mid C_4{}^{Cl_2}_{O_2}$$

Das Trichlornaphtochinon löst sich in heissem Alkohol ziemlich leicht auf, ist jedoch aus dieser Lösung schwierig wieder krystallisirt zu erhalten. Versetzt man dieselbe noch heiss tropfenweise mit Wasser, so lange bis die entstandene Trübung beim Aufkochen nicht wieder ganz verschwindet, so scheiden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit sternförmig gruppirte farblose Blättchen aus, deren Schmelzpunkt constant bei 95° C. liegt.

Ich glaubte Anfangs in diesem Körper eine neue Verbindung vor mir zu haben, welche durch Einwirkung des Alkohol etwa durch Ersetzen eines beweglichen Chloratom's durch Oxäthyl entstanden wäre, und vermied desshalb, wie oben erwähnt, zur Reinigung der gelben Nadeln die Anwendung eines jeden Lösungsmittels. Später habe ich jedoch gefunden, dass diese farblosen Krystalle nicht einen durch Veränderung neu entstandenen Körper, sondern nur eine Verbindung des Chinon mit Wasser oder Alkohol repräsentirt; denn wenn man die farblosen Krystalle schmilzt, und dann einige Zeit bei etwa 110—120° C. getrocknet hat, dann erstarrt die geschmolzene Masse nach und nach zu einem braunen

---

[1]) Um jede Hypothese in der Formulirung auszuschliessen wird es vielleicht zu empfehlen sein nach dem Vorschlag des Herrn Prof. Claus vorläufig eine halb zerlegte Formel des Naphtalin in folgender Weise zuschreiben:

$$C_6H_4 \mid C_4H_4.$$

wobei die Bindungsart der einzelnen C.-Atome ausser Betracht gelassen ist.

festen Kuchen, aus welchem durch Sublimation wieder die gelben Krystalle von 250° C. erhalten werden.

Nach den Eigenschaften des Dichlornaphtochinon war zu erwarten, dass auch im Trichlornaphtochinon eines der den Chinonsauerstoffatomen benachbart stehenden Chloratome beweglich, also durch Hydroxyl, Amid etc. leicht zu ersetzen sei. Ich habe in dieser Hinsicht bis jetzt nur die Einwirkung von alkoholischer Natronlauge studirt, wobei ich, um jede Verunreinigung auszuschliessen, derart verfuhr, dass Natrium in wässrigem Alkohol aufgelöst wurde, und mit einem Ueberschuss dieser alkoholischen Natronlauge das Trichlornaphtochinon im Kolben am Rückflusskühler einige Stunden gekocht wurde. Dabei färbt sich die Flüssigkeit — ganz ähnlich wie bei der gleichen Behandlung des Dichlornaphtochinon — intensiv roth, und wenn man nun die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade zur trockne dampft, so löst sich der ganze Rückstand in Wasser mit rother Farbe auf, und aus dieser wässrigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure unter Verschwinden der rothen Farbe eine feste, farblose Krystallmasse ab, die sich in wässriger Natronlauge wieder unter Rothfärbung mit Leichtigkeit löst. Merkwürdigerweise schmelzen diese farblosen Krystalle, die sich durch Sublimation, sowohl wie durch Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol leicht reinigen lassen, genau bei 250° C. wie die gelbe Muttersubstanz, aus welcher sie entstanden sind, unterscheiden sich aber von dieser ganz wesentlich durch ihre Farblosigkeit und die Leichtigkeit, mit der sie von verdünnten wässrigen alkalischen Flüssigkeiten gelöst werden. Eine genauere Untersuchung habe ich bei den Schwierigkeiten, die sich der Gewinnung grösserer Mengen dieser Substanz entgegenstellten, nicht ausführen können, hege aber keinen Zweifel, dass dieselbe Dichlornaphtalinsäure, oder besser gesagt, Dichloroxynaphtochinon ist.

Noch erwähnen möchte ich, dass bei der Einwirkung von Natrium auf das Trichlornaphtochinon, wie ich mich zu wiederholten Malen überzeugt habe, Chlor entzogen wird. Jedenfalls soll die eingehendere Untersuchung fortgesetzt werden.

Tetrachlorphtalsäure.

Den von Wreden (v. Eingang) geäusserten Zweifeln gegenüber, dass diese Säure nicht von der gewöhnlichen Phtalsäure deriviren möge, musste es vor allem angezeigt erscheinen, zu versuchen, ob es wirklich nicht gelinge, dieselbe in die Orthobenzoldicarbonsäure überzuführen.

In Betreff der Darstellung der Tetrachlorphtalsäure habe ich den Angaben von Graebe kaum etwas hinzuzufügen, und ebenso fand ich die Angaben: Schmelzpunkt der Säure 250° C. und der des Anhydrids 245° C., vollständig übereinstimmend.

Zum Entchloren wandte ich 2 Reaktionen an; einmal wurde in die alkoholische Lösung der Säure Natrium eingetragen, und das zweitemal die alkoholische Lösung mit grossem Ueberschuss von Natriumamalgam, das nach und nach in Portionen hinzugefügt wurde, durchgeschüttelt. In beiden Fällen wurde die alkoholische alkalische Lösung zur Trockne gedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und diese Lösung nach dem Ansäuren mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt. In dem ersten Falle (bei welchem Natrium angewandt war) erhielt ich als Produkt nur unveränderte Tetrachlorphtalsäure, und es war hier in dem Eindampfungsrückstand der Reaktionsflüssigkeit kaum Chlorreaktion nachzuweisen; im zweiten

Fall dagegen, bei Anwendung von Natriumamalgam, war die Substitution des Chlor mit Leichtigkeit vor sich gegangen. Der Eindampfungsrückstand der alkoholischen Lösung enthielt massenhaft Chlornatrium, und die aus diesem Rückstand, wie oben gesagt, gewonnene organische Säure sublimirte zu den unverkennbaren charakteristischen langen Nadeln des Phtalsäure-Anhydrid's, welches, ohne dass es weiter gereinigt worden, schon den Schmelzpunkt 127—128° zeigte. Es kann also hiernach absolut keinem Zweifel unterliegen, dass die durch Oxydation des Pentachlornaphtalin entstandene Säure von Graebe von vornherein ganz richtig als das 4fach gechlorte Derivat der gewöhnlichen Phtalsäure angesprochen ist.

Ein Beweis aber dafür, dass in dem Naphtalin 2 fertig gebildete Benzolkerne mit 2 ihnen gemeinschaftlich angehörenden C-Atomen angenommen werden müsse, liegt in dieser Thatsache nicht, sondern dieselbe ist nur soweit beweisend, dass aus jeder der beiden Seiten des Naphtalinkernes, wenn die andere wegoxydirt wird, ein Benzolkern restiren (entstehen) kann.

—

Schliesslich habe ich noch kurz anzuführen, dass ich mit dem Pentachlornaphtalin nach 2 Richtungen hin noch einige vorläufige Untersuchungen angestellt habe.

Einmal war es interessant, sich Aufklärung darüber zu verschaffen, wie es mit der Substitution der beiden unzweifelhaft auf beiden Seiten des Naphtalinkernes vertheilten Cl-Atome steht.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, auch wenn dasselbe tagelang am aufrechtstehenden Kühler fortgesetzt wird, ist keine Spur einer Veränderung zu erzielen; ja selbst beim Schmelzen mit einen Gemisch

von 4 Theilen Kali und 1 Theil Wasser (Temperatur 150—160° C.) wird keine Veränderung erzielt, und auch aus einer mit noch concentrirterem Kali bei 200° C. erhaltenen Schmelze konnte ich nichts anderes als unverändertes Pentachlornaphtalin wieder gewinnen. Wird die Schmelze auf noch höhere Temperatur getrieben, so scheint von 250° C. an vollständige Verkohlung zu erfolgen.

Dass auch das Pentachlornaphtalin durch Behandlung mit Salpetersäure nicht in ein Nitroprodukt übergeführt werden kann, ist schon in dem Vorstehenden bei Gelegenheit der Angaben über die Oxydation dieser Verbindung hervorgehoben worden.

Durch Behandeln mit einem grossen Ueberschuss von einem Gemisch rauchender Salpetersäure und krystallisirender Schwefelsäure ist aber unzweifelhaft eine Nitrirung zu erzielen.

Wendet man etwa 100 Theile dieses Gemisches an, und trägt 1 Grm. Pentachlornaphtalin in ganz kleinen Portionen ein, so erfolgt jedesmal eine sehr lebhafte Reaktion unter Auflösen des Chlorid's. Wird die saure Flüssigkeit in Wasser gegossen, so entsteht ein dicker gelblich-weisser, wie eine geronnene Masse aussehender Niederschlag, der, soweit ich bis jetzt feststellen konnte, wenigstens aus 2 verschiedenen Substanzen besteht, von denen die eine bei ungefähr 200° C. die andere bei 160° C. schmolz, und welche entschieden beide stickstoffhaltig, also Nitroprodukte sind.

Die in Vorstehendem beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt. Für die mir dabei stets zu Theil gewordene Unterstützung sage ich meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt, meinen herzlichen Dank.

D. V.